Studien über Safranine.

Dipl.-Ing. Heinrich Hepner.

Studien über „Safranine“

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Heinrich Hepner

aus München.

Referent:
Prof. Dr. Gustav Schultz

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp

Tag der Annahme der Dissertation: 9. März 1913.
Tag der mündlichen Prüfung: 11. März 1913.

München 1913
J. Schreiber's Buchdruckerei, Rosental 6.

MEINER HOCHVEREHRTEN MUTTER
∴ IN DANKBARKEIT GEWIDMET ∵

Es sei mir an diesem Platze gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Prof. Dr. Gustav Schultz,

für die mir zuteil gewordene Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Heinrich Hepner.

I.

Theoretischer Teil.

Ueber die

Konstitution der Safranine.

Selten haben Farbstoffe bei der Aufstellung ihrer Konstitutionsformel so widersprechende Meinungen hervorgerufen, wie die Safranine. Und je mehr man sich einer definitiven Struktur zu nähern schien, desto heißer wurde der Kampf zwischen den Anhängern der verschiedenen Anschauungen.

Seit rund einem halben Jahrhundert kann man von den Safraninen sprechen, da ja das im Jahre 1856 von *Perkin*[1] entdeckte Mauvëin dieser Gruppe angehört. Die Literatur hat sich währenddessen zu einem großen Umfang entwickelt. Um dem gerade nicht sehr leichten Stoff beizukommen, hielt ich mich an das Werk von Prof. Dr. Gustav *Schultz* „Die Chemie des Steinkohlenteers, III. Auflage." Im 2. Band „die Farbstoffe" entwickelt der Verfasser ab Seite 315 die Geschichte der Safranine.

Im Anfang blieb man bei dem Versuch, eine Konstitutionsformel aufzustellen, im Unklaren. *Hofmann* und *Geyger*[2] glaubten es anfänglich mit einem Rosanilinfarbstoff zu tun zu haben. *Nietzki*[3], der sich zuerst dieser Meinung anschloß, nahm im Jahre 1877 von dieser Anschauung wieder Abstand, da er durch vergleichende Versuche zwischen den Rosanilinen und Safraninen große Verschiedenheiten gefunden hatte.

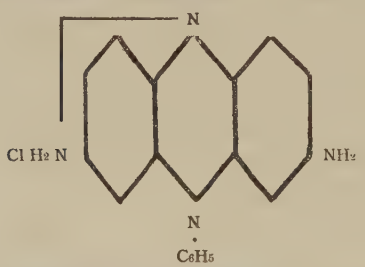
Im gleichen Jahre versuchte *Witt,*[4] der durch Einwirkung von o—Toluidin auf das aus o—Toluidin gebildete Amidoazotoluol in weingeisthaltiger Lösung unter Druck bei 200° Safranine herstellte, eine Konstitutionsformel aufzustellen. Infolge der Entstehungsweise seines erhaltenen

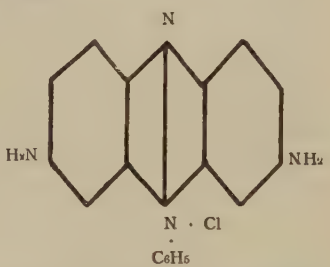
---

[1]) Wagners Jahrbuch 1869. Seite 572.
[2]) Ber. 5. 527.
[3]) Ber. 10. 672.
[4]) Ber. 10. 874.

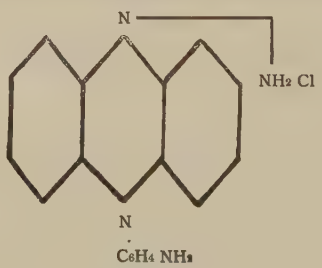
Safranins nimmt er in demselben die Aneinanderkettung zweier Stickstoffatome an. Als er aber bald darauf gefunden, daß man Safranine aus p-Phenylendiamin und Anilin darstellen kann, ließ er seine Konstitutionsformel wieder fallen. Licht in das Gebiet der Konstitution der Safranine kam erst durch die Untersuchungen von *Merz* und *Ris*[5], die aus Brenzkatechin und o-Phenylendiamin „Phenazin" darstellten; ferner durch die Versuche von *Claus*,[6] der ganz analog „Methylphenazin" erhielt, einen Körper, den *Bernthsen* und *Schweitzer* durch Abbau des Toluylenrots[7] bildeten.

Alle diese Versuche führten dann noch in demselben Jahre zu den zwei von *Bernthsen* aufgestellten, damals in Betracht kommenden Strukturformeln:[8]





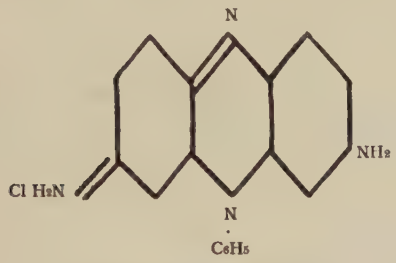
Nietzki[9] hat anfänglich beide Formeln bestritten und fand in *Witt*[10] einen Anhänger seiner Anschauungen. Beide erteilten dem Safranin folgende unsymmetrische Form:



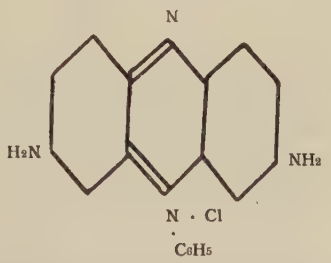
[5]) Ber. 19. 725. ibid. 19. 2206.
[6]) Annalen 1886. 236. 332.
[7]) Ber. 19. 2604
[8]) Ber. 19. 269.
[9]) Ber. 19. 3017.
[10]) Ber. 19. 3121.

Doch räumte George *Jaubert*[11] durch seine Versuche die Formel *Witt's* und *Nietzki's* für immer aus dem Weg. Und wieder drehte sich die Frage um die zwei von *Bernthsen* aufgestellten Strukturformeln, nur mit einer aus A und B zu ersehenden Abänderung.

A



B



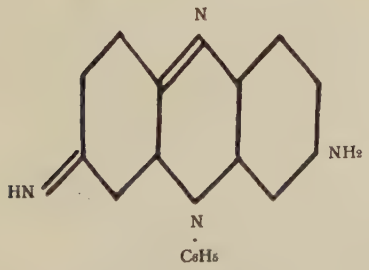
Und bis zum heutigen Tag hat man sich noch nicht einigen können, welche von beiden Formeln die richtige ist, oder besser gesagt: welche von beiden Strukturformeln mehr Wahrscheinlichkeit für sich besitzt.

Ich will daher den Versuch machen, aus dem für dieses Kapitel einschlägigen Material die wesentlichen Begründungen für beide Formeln hier anzugeben, um dann durch Entwicklung meiner eigenen Anschauungen obige Frage beantworten zu können.

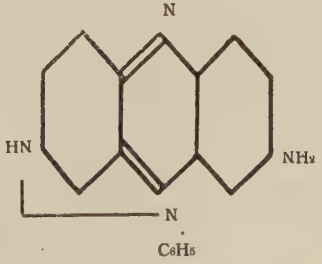
I.

Betrachten wir einmal die freie Base des Safranins, so sehen wir, daß ihr nur eine von den zwei nachstehenden Strukturformeln zukommen kann:

A₁

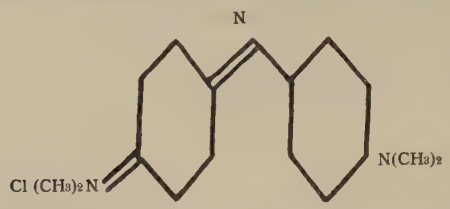


B₁



[11]) Ber. 28. 270.

Vergegenwärtigen wir uns zum Vergleich das Bindschedler'sche Grün, das nur die Konstitution[12]



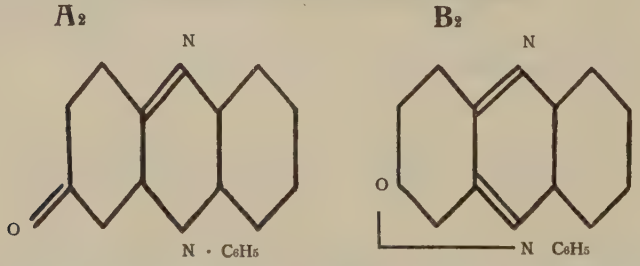
besitzen kann, denken wir uns ferner diesen Farbstoff auf die einfachste Form gebracht und betrachten wir hievon die freie Base, der wieder nur folgende Konstitution zugeteilt werden kann,

(Indamin) 13)

so ist anzunehmen, daß das Safraninchlorid, das aus dem Indamin und salzsauren Anilin durch Oxydation dargestellt wird, ebenso wie das Bindschedler'sche Grün parachinoide Form besitzt.

II.

Für die Base des Aposafranonchlorides sind wie in Fall I nur die beiden Strukturformeln möglich:



In der Literatur findet man für beide Konstitutionsformeln Beweise. So ist es Otto *Fischer* und Eduard *Hepp*[14]

[12]) G. Schultz. Steinkohlenteer III. Aufl. 2. Bd. 315.
[13]) G. Schultz. Steinkohlenteer III. Aufl. 2. Bd. 316.
[14]) Ber. 33. 1485.

gelungen, aus Aposafranon und Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung ein Oxim darzustellen, was für Formel A_2 spricht.

Andererseits aber zeugt die Darstellung des Dichlorphenazins[15] aus Aposafranon und Phsophorpentachlorid für die von *Nietzki, Witt, Kehrmann* und *Messinger* bevorzugte Formel B_2.

Otto *Fischer* und Eduard *Hepp*[16] schlossen aus diesem Vorgang, daß Aposafranone auch Halogenalkyle addieren müßten, was sich auch wirklich bestätigte.

Auf diese Versuche hin erklärte *Nietzki*, daß Formel B_2 leicht denkbar ist, wenn man das Aposafranon als inneres Anhydrid betrachtet. Wenn man das Dichlorphenazin und die Addition der Halogenalkyle an die Aposafranone im Auge hat, mag man der Formel B_2 als inneres Anhydrid zustimmen. Doch will ich gleich hier an Versuche von Otto *Fischer* und Eduard *Hepp* erinnern, die im Widerspruch zu der Anhydridformel stehen.

Sie fanden[17] nämlich, daß das Safranolchlorid durch Wasser in die freie Base und Salzsäure gespalten wird. Die Base besitzt eine O-H-Gruppe. Diese Tatsache spricht gegen Formel B_2, da es wenig wahrscheinlich ist, daß Wasser eine Anhydrisation bewirkt.

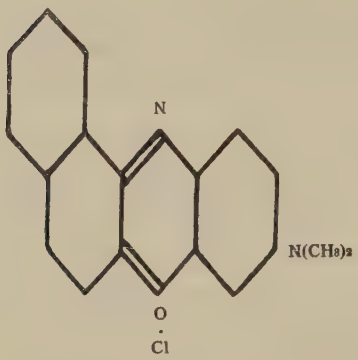
III.

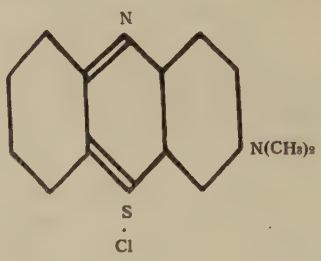
Von hervorragender Wichtigkeit für die Aufklärung der Konstitution der Safranine war meiner Anschauung nach die Erkenntnis *Kehrmann's*,[18] daß die Thiazine, Oxazine und Safranine analog gebaute Körper seien. Doch die von *Kehrmann* im Anschluß daran für die ganze Gruppe aufgestellte Orthochinonform scheint mir bereits von *Hantsch*[19] am treffendsten widerlegt.

---

[15]) Ber. 30. 1827.
[16]) Ber. 31. 299.
[17]) Ber. 30. 391.
[18]) Ber. 32. 2606.
[19]) Ber. 39. 153.

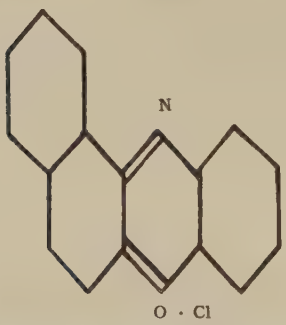
Hantsch hat gefunden, daß die Muttersubstanzen von Meldolablau und Methylenblau, welchen Farbstoffen *Kehrmann* Orthochinonform zuschreibt:

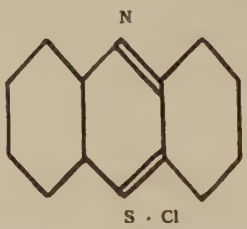




durch Wasser völlig zersetzt werden.

Die Muttersubstanzen, denen nur die orthochinoide Bindung zukommen kann,





sind also demnach äußerst schwache Basen. Meldolablau und Methylenblau aber sind kräftige Basen und leiten sich, nach obiger Tatsache zu schließen, von äußerst schwachen Basen ab.

Was bedingt nun die plötzliche starke Basizität der obengenannten Farbstoffe? Vielleicht, wenn man der Orthochinonform zustimmt, der Eintritt der Amidogruppen? Hier erinnert *Hantsch* daran, daß die Häufung von Amidogruppen die Stärke einer Base nicht erhöhe.

Die Erklärung scheint meiner Anschauung nach anderswo zu liegen. Ich nehme an, daß die Ursache der starken Basizität dieser dem Safranin analog gebauten Körper nicht schon in der Struktur der Muttersubstanzen zum Ausdruck kommt, die ja nur die orthochinoide Bindung besitzen, sondern erst in der Konstitution des Farbstoffes selbst liegt, — — nämlich in der parachinoiden Form. In der Umwandlung der orthochinoiden Form in die parachinoide scheint mir bei den Oxazinen, Thiazinen, wie Safraninen zugleich der Grund der Umwandlung der schwachen Base in die starke Base zu liegen.

IV.

Für die Beurteilung der Konstitution der Safranine scheint mir die Diazotierbarkeit dieser Farbstoffe bedeutungsvoll. *Nietzki*[20] hat im Jahre 1888 Safranin durch Entamidierung in Aposafranin umgewandelt. 8 Jahre später gelang es *Kehrmann*[21], Aposafraninchlorid in Phenazin überzuführen, indem er das Chlorid in Alkohol löste, bis zur Grünfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure versetzte und dann mit einer konzentrierten Natriumnitrit-Lösung diazotierte, bis die grüne Farbe in ein Orange übergegangen war. Beim Übergießen derselben mit absolutem Alkohol entsteht unter langsamer Stickstoffentwicklung die gelbe Lösung des Phenazins.

Auf flüchtiges Betrachten hin, wird man diese doppelte Diazotierbarkeit der Safranine als kräftiges Beweismittel für die Bernthsen'sche Formel B ansehen und sich genau so wie Otto *Fischer*[22] wundern, daß *Nietzki*[23] in dieser doppelten Diazotierbarkeit keinen Anhaltspunkt für die orthochinoide Form der Safranine findet. Gerade dieses ablehnende Verhalten hieß mich dieses Kapitel näher betrachten.

---

[20]) Ber. 21. 1590.
[21]) Ber. 29. 2316.
[22]) Ber. 29. 1876.
[23]) Ber. 29. 1442.

Und so entstand bei mir die Frage: „Steht denn die etwas gewaltsame Entfernung der zweiten Amidogruppe nicht im Widerspruch zu der orthochinoiden Form?“ *Kehrmann*,[24] der sich durch die Darstellung des Phenazins große Verdienste erworben hat, erklärt, daß nur solche Aminogruppen diazotierbar sind, die den Säurerest additiv aufgenommen hätten. Deshalb, so behauptet er, sei erst bei den grünen Salzen die zweite Amidogruppe diazotierbar.

Hier bin ich genötigt, *Kehrmann* folgende Tatsache entgegen zu halten. Die Darstellung des Aposafraninchlorides habe ich genau nach den Angaben *Nietzki's*[25] durchgeführt, dabei aber auch gefunden, daß es nicht nötig sei, die alkoholische Lösung bis zur Blaufärbung mit Schwefelsäure zu versetzen, sondern daß es genüge, Schwefelsäure bis zum Eintritt eines voluminösen roten Breies zuzugeben, bei dem bekanntlich noch nicht Addition der Säure an die Amidogruppe stattgefunden hat, da ja erst die blauen Salze die Säure addiert haben.

Die Addition der Säure scheint mir deshalb nicht eine so unbedingte Notwendigkeit für die Diazotierbarkeit der Safranine zu sein. Ich erkläre mir den großen Säureüberschuß, der zur Diazotierbarkeit der von *Kehrmann* vertretenen zweiten Amidogruppe nötig ist, damit, daß hiedurch eine Verschiebung der parachinoiden Form in die orthochinoide stattfindet und jetzt erst ein Diazotieren möglich ist.

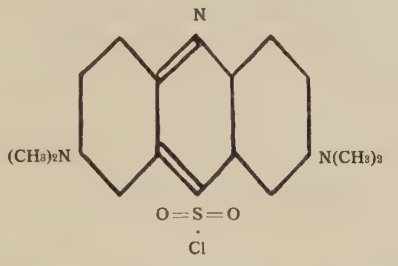
Einen ähnlichen Fall haben wir beim Rosindulin, wo ebenfalls ein Säureüberschuß zum Diazotieren nötig ist.

Es liegt somit nach meiner Anschauung in dieser stark schwefelsauren Lösung der Umwandlungsgrund der Parachinon- in die Orthochinon-Form. Diese letztere muß sich beim Phenazin finden, das ja aus der stark schwefelsauren grünen Lösung des Aposafranins dargestellt wird. Die Unbeständigkeit des grünen Salzes wird umgekehrt dem Bestreben der Ortho-Form in die Para-Form überzugehen, zuzuschreiben sein.

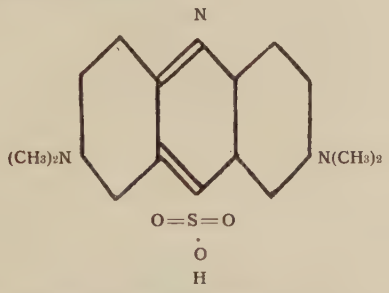
[24]) Ber. 33. 1543.
[25]) Ber. 21. 1590.

V.

Es sei hier auch des Methylenazurs von Bernthsen Erwähnung getan. Dasselbe entsteht aus dem Methylenblau durch Oxydation. *Hantsch*[26] sagt nun, diesem Körper müsse nach *Kehrmann* und *Nietzki* die folgende Struktur zukommen:



Durch Kalilauge wird nun aber die Base abgeschieden, die, wenn man sie von obiger Struktur ableitet, nachstehende Konstitution besitzen muß:



Doch zeigt diese Struktur wenig die Form einer Base. *So komme ich denn zum Schluß.* Faßt man alles zusammen, was ich aus dem großen Gebiet der Literatur der Safranine und seiner verwandten Farbstoffe als wesentlich angeführt habe, so wird man sich sagen müssen, daß fast alle Versuche auf diesem Gebiet nach der parachinoiden Form der Bernthsen'schen Strukturformeln erklärbar sind, und daß nach meiner eigenen Anschauung nur dem sehr stark schwefelsauren grünen Salz die orthochinoide Form zuerteilt werden kann.

---

[26]) Ber. 39. 153.

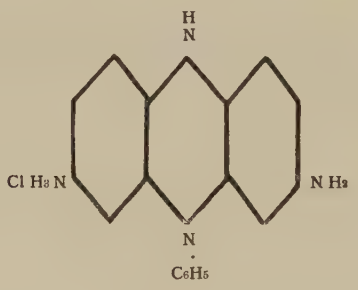
Nachdem die Frage über die Struktur von mir nun erörtert ist, will ich mich noch etwas mit der meines Wissens nicht beantworteten Frage beschäftigen: „Wie sieht das Leukosafranin aus?“

Nietzki[27] ist es gelungen, den Nachweis zu bringen, daß der Leukokörper des Safranins zwei Wasserstoffatome mehr besitzt als der Farbstoff selbst. Fassen wir dann noch die stufenweise Entstehung des Safranins ins Auge, nämlich

a) Indamin durch Oxydation von Phenylendiamin und Anilin,

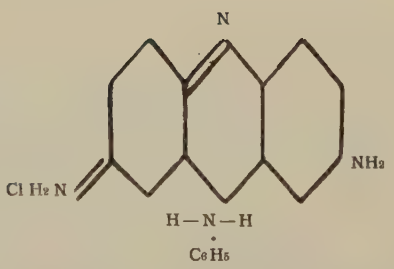
b) Safranin durch Oxydation von Indamin und Anilin, so besitzt der Leukokörper entweder

Formel I



oder

Formel II.



Aber der Umstand, daß das Safranin schwer in den Leukokörper umgewandelt wird, gegenüber der leichten Rückwandlung vom Leukokörper in den Farbstoff, bestimmt

---

[27]) Ber. 17. 226.

mich der Formel I den Vorzug zu geben. Ich betrachte das Bestreben, die Imidform beizubehalten, als Verzögerungsmoment für die Umwandlung in den Leukokörper und als Beschleunigungsmoment bei der Rückbildung des Farbstoffes aus dem Leukokörper, der bereits durch den Sauerstoff der Luft wieder zum Farbstoff oxydiert wird.

II.
Experimenteller Teil.

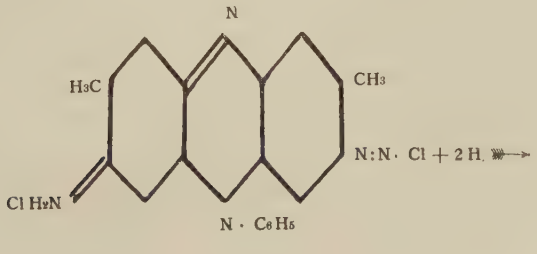
Versuch I.

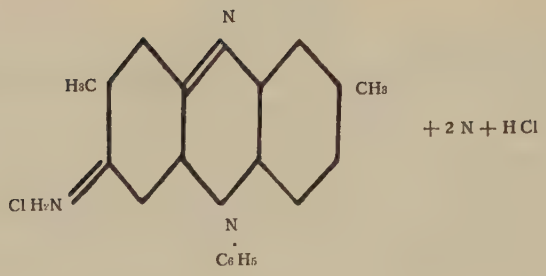
Apotolusafranin aus Tolusafranin nach einer neuen Methode.

Bei dem nun folgenden Versuch wollte ich aus Tolusafranin ein Tolusafraninhydrazin darstellen und dieses mittels Kupfersulfatlösung in Apotolusafranin überführen. Da aber bei der Darstellung des Phenylhydrazins das Anilin in stark salzsaurer Lösung diazotiert, das Safranin aber durch viel Salzsäure gefällt wird, so diazotierte ich bei meinem Versuch in schwach saurer Lösung und machte hernach die Diazolösung stark salzsauer.

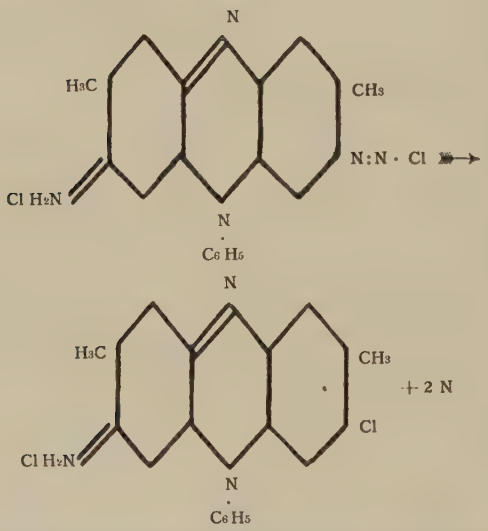
3 Gramm Tolusafranin wurden in 200 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst, die erkaltete Lösung filtriert, mit 50 ccm 10%iger Salzsäure versetzt, auf 5 Grad abgekühlt und mit einer Lösung von 1,2 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Die blaue Diazolösung wurde mit 50 ccm 38%iger Salzsäure stark sauer gemacht und in eine auf 5 Grad abgekühlte Lösung von 15 g Zinnchlorür in 40 ccm konzentrierter Salzsäure eingegossen. Eine starke Stickstoffentwicklung beim Mischen der Flüssigkeiten zeigte im Voraus schon an, daß der Versuch nicht in der Weise vor sich gegangen ist, wie er anfänglich geplant war, nämlich in erster Linie ein Tolusafraninhydrazin zu bilden. Dafür lag nahe, daß sich bei diesem Versuch entweder Aposafraninchlorid oder Chloraposafraninchlorid gebildet hatte, je nachdem der Versuch nach I oder II ausgefallen.

I.





II.

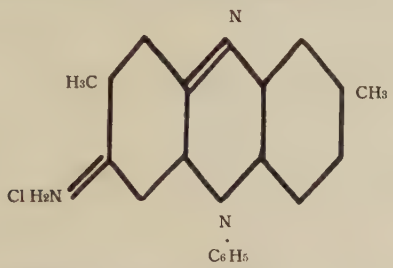


Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf in heißem Wasser gelöst. Die rote Lösung wurde mit Schwefelsäure etwas angesäuert und, da anzunehmen war, daß das entstandene Reaktionsprodukt mit Zinnchlorür bezw. Zinnchlorid ein Doppelsalz gebildet hatte, ein Schwefelwasserstoffstrom durchgeleitet.

Nach dem Abfiltrieren wurde das Filtrat gekocht, um den Schwefelwasserstoff zu vertreiben und mit Kochsalz das entstandene Produkt ausgefällt, nochmals gelöst und wieder ausgesalzen. Um den getrockneten Körper zu einer Verbrennung und Halogenbestimmung verwendbar zu machen, löste ich ihn in absolutem Alkohol, filtrierte von

etwas beigemengtem Kochsalz ab, verdampfte den Alkohol und trocknete 2 Stunden bei 120—130°.

Nach den folgend angeführten Analysenresultaten ist der erhaltene Körper ein Apotolusafraninchlorid:



1. 0,1237 g Substanz gaben 0,3203 g CO_2 u. 0,0623 g H_2O.
2. 0,1102 g Substanz gaben 0,2862 g CO_2 u. 0,0559 g H_2O.
3. 0,1307 g Substanz gaben 0,0538 g Ag Cl.
4. 0,1614 g Substanz gaben bei 22° u. 722 mm Barometerstand 18,4 ccm N.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_3Cl$:
1.	70,65 % C	71,64 % C
	5,58 „ H	5,37 „ H
	10,17 „ Cl	10,45 „ Cl
	12,19 „ N	12,54 „ N
2.	70,87 „ C	
	5,63 „ H	

Der erhaltene Körper löst sich in Wasser mit einem dunkleren Rot als das Safranin, zeigt in Alkohol keine Fluoreszenz, geht beim Versetzen der wässrigen Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure von Rot über Violett nach Grün. Dies alles sind die typischen Eigenschaften des Aposafranins.

Versuch II.

Phenazin aus Apotolusafraninchlorid und sein Verhalten gegen Ammoniak.

Das nach vorhergehender Methode erhaltene Aposafraninchlorid wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst und nach der von *Kehrmann*[28] angegebenen Weise in Phenazin übergeführt. Dieser Körper zeigte die gleichen Eigenschaften wie das aus dem *Nietzki*'schen[29] Aposafranin dargestellte Phenazin.[28] Vor allem möchte ich auf zwei von Kehrmann bereits beobachtete Tatsachen zu sprechen kommen. Phenazin wird nämlich durch Ammoniak wie durch Kalilauge rot gefärbt, ein Vorgang, der nach meinen Prüfungen beim Kochen noch verstärkt wird. *Kehrmann* nimmt an, daß hier eine Rückwandlung in Aposafranin bezw. Aposafranon eintritt. Jedoch hat *Kehrmann* diese Anschauung durch keine weiteren Versuche bestätigt, noch auch eine einleuchtende Erklärung für diese immerhin merkwürdige Einwirkung des Ammoniaks und der Kalilauge auf das Phenazin zu geben versucht.

Um die Einwirkung des Ammoniaks auf das Phenazin näher zu studieren, versetzte ich das Phenazin-Eisenchlorid-Doppelsalz (in dieser Form erhält man den Körper nach *Kehrmann*) mit konzentrierter Ammoniaklösung, filtrierte von dem Niederschlag des Eisenhydroxydes ab und kochte das Filtrat. Nachdem fast alles Ammoniak vertrieben war, wurde die jetzt rot gefärbte Lösung nochmals mit konzentriertem Ammoniakwasser versetzt und damit gekocht. Dieser Vorgang wurde öfters wiederholt, die Lösung zum Schluß fast ganz eingedampft und der Rest in möglichst wenig Alkohol gelöst. Beim Versetzen mit konzentrierter Schwefelsäure ging die Farbe von Rot über Violett nach Grün. Die blaue Zwischenstufe trat nicht ein, welche Tatsache die Bildung des Aposafranins erkennen ließ. Beim Versetzen dieser grünen Lösung mit wenig Natriumnitrit

[28]) Ber. 33. 1543.
[29]) Ber. 21. 1519.

trat unter Bildung von Stickstoff die gelbe Farbe des Phenazins wieder auf. Dieser Kreislauf bestätigte mir tatsächlich die Annahme von *Kehrmann,* daß Phenazin durch Ammoniak allmählich in Aposafranin zurückgeführt wird. Diesen Vorgang nach Kehrmann's Anschauungen über die Konstitution der Safranine zu erklären, erscheint mir unmöglich. Anders steht es mit einer Erklärung vom Standpunkt der Anhänger der parachinoiden Form und meiner eigenen im ersten Teil meiner Arbeit gegebenen Auffassung, „daß die orthochinoide Bindung des Phenazins ihren Ursprung hat in der orthochinoiden Bindung des grünen Aposafraninsalzes."

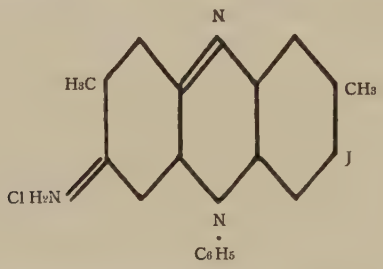
Ferner habe ich noch angenommen, daß diese Orthochinonform des grünen Salzes beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung wieder in die Parachinonform übergeht. Und dieses Bestreben, letztere Bindung anzunehmen, scheint auch dem Phenazin inne zu wohnen, das aus den grünen Salzen des Aposafranins dargestellt wird. Und diese Neigung zur Bildung der Parachinonform scheint dem Ammoniak das Einwirken auf die Parastellung des Stickstoffes zu erleichtern.

Versuch III.

Jodapotolusafraninchlorid aus der Diazolösung des Tolusafranins mittels einer Jodkaliumlösung

3 g Tolusafranin werden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 50 ccm 10%iger Salzsäure und 1,3 g Natriumnitrit versetzt. In die erkaltete Diazoniumchloridlösung gibt man 5 g Jodkalium, das in 20 ccm Wasser gelöst ist. Unter starker Stickstoffentwicklung scheidet sich ein Niederschlag ab, während die blaue Farbe der Diazolösung allmählich verschwindet. Nachdem man das Diazotolusafraninchlorid 2 Stunden der Einwirkung des Jodkaliums überlassen, wurde unter Zusatz von Kalilauge gekocht, um freies Jod

zu binden, und dann der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser des öfteren nachgewaschen. Der ausgefallene Körper ist in kaltem und heißem Wasser unlöslich, ebenso in Alkohol, leicht löslich dagegen in Pyridin, das überhaupt der ganzen Farbstoffgruppe gegenüber ein gutes Lösungsmittel ist. Nachdem der Niederschlag gut ausgewaschen, wurde er in Pyridin zur Lösung gebracht und daraus mittels Salzsäure wieder gefällt. Diese Operation wurde nochmals mit dem erhaltenen Niederschlag vorgenommen, erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen und bei 120—130° getrocknet. Nach den folgenden Analysenresultaten haben wir Jodapotolusafraninchlorid erhalten.



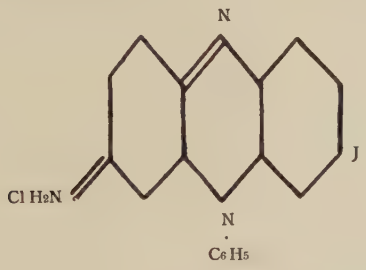
1. 0,1567 g Substanz gaben 0,2939 g CO_2 u. 0,0640 g H_2O.
2. 0,1625 g Substanz gaben bei 20° u. 720 mm Barometerstand 13,2 ccm N.
3. 0,1921 g Substanz gaben 0,1527 g Ag J + Ag Cl, deren Summe durch Chlorieren einen Gewichtsverlust von 0,0360 g erlitt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3JCl$:
51,18 % C	52,06 % C
4,53 „ H	3,69 „ H
8,74 „ N	9,11 „ N
25,86 „ J	27,55 „ J
7,86 „ Cl	7,59 „ Cl

Der Grund, daß die gefundenen Werte von den theoretischen etwas verschieden sind, liegt 1. an der Schwerverbrennbarkeit dieses hochmolekularen Körpers (Mol. Gew. = 461) und 2. an der Hygroskopizität der Safraningruppe.

Anmerkung.

Die Annahme, daß obiger Versuch auch mit Phenosafranin den gleichen Verlauf nehmen werde, bestätigte sich vollkommen. Wegen der etwas schwereren Löslichkeit des Phenosafranins in kaltem Wasser, löste ich in diesem Fall 3 g Phenosafranin in 400 ccm Wasser, versetzte mit 35 ccm 10%iger Salzsäure und diazotierte wie oben. Beim Zugeben der Kaliumjodidlösung trat auch hier die erwartete Stickstoffentwicklung auf, wenn auch nicht mit der Energie wie beim Tolusafranin. Der Grund liegt darin, daß die Lösung eine verdünntere war. Dem in diesem Fall erhaltenen Produkt kommt analog dem Jodtolusafraninchlorid folgende Strukturformel zu:



Versuch IV.

Einwirkung von Jodmethyl auf Phenosafranin in alkoholischer Lösung.

Ich löste 3 g Phenosafranin in 200 ccm Alkohol, filtrierte von Ungelöstem ab und gab die Lösung in einen Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler versehen war. Nachdem auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt war, wurden durch das Kühlrohr 10 g Jodmethyl zugegossen und die Mischung 8 Stunden auf Siedetemperatur erhalten. Während dieser Zeit haben sich aus der alkoholischen Flüssigkeit Kriställchen von glänzend grünem Aussehen abgeschieden, die sich nach dem Abnehmen des Reaktionskolbens vom Wasserbade beim Erkalten noch beträchtlich vermehrten.

Die Kristalle wurden abfiltriert, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Es bildeten sich wieder grünschimmernde Kristalle, die bei 120° getrocknet wurden.

Um mir einen Einblick in den neu entstandenen Körper zu verschaffen, unterwarf ich ihn einer Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Halogenbestimmung.

1. 0,1436 g Substanz gaben 0,2543 g CO_2 u. 0,0511 g H_2O.
2. 0,1206 g Substanzen gaben bei 16° und 714 mm Barometerstand 13,7 ccm N.
3. 0,1861 g Substanz gaben 0,1513 g Ag J + Ag Cl, deren Summe durch Chlorieren einen Gewichtsverlust von 0,0375 g erlitt.

Gefunden:

48,33 % C
3,97 „ H
12,37 „ N
27,83 „ J
7,36 „ Cl

Gemäß dieser Resultate ergaben sich in dem neu entstandenen Molekül:

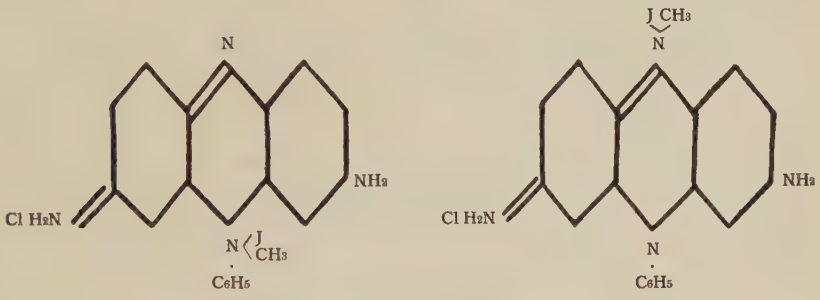
19 Atome Kohlenstoff
19 „ Wasserstoff
4 „ Stickstoff
1 Atom Chlor
1 „ Jod

Das Phenosafranin hat aber:

18 Atome Kohlenstoff
15 „ Wasserstoff
4 „ Stickstoff
1 Atom Chlor

Aus diesen beiden Tabellen ist ersichtlich, daß sich das Phenosafranin um ein Molekül Jodmethyl vergrößert hat, wenn man den normalen Verbrennungsfehler des Wasserstoffwertes eliminiert.

Wie ist nun diese Anreicherung um *ein* Molekül Jodmethyl im Phenosafranin zu erklären? Hat das Jodmethyl methylierend gewirkt und sich Jodwasserstoffsäure angelagert, oder hat eine Methylierung nicht stattgefunden und sich nur ein Molekül Jodmethyl addiert? Hätte Methylierung stattgefunden, so könnte kein Diazokörper entstehen. Doch läßt sich der von mir erhaltene Körper zu einem blauen Diazosafraninchlorid diazotieren. Es kann somit nur eine Addition des Jodmethyls an das Phenosafranin stattgefunden haben und zwar nach einer der beiden folgenden Formeln:



Ähnliche Versuche wie mit dem Phenosafranin und Jodmethyl stellte ich an mit:

1. Phenosafranin und Jodaetyl,
2. Tolusafranin und Jodmethyl,
3. Tolusafranin und Jodaethyl.

Bei 1. erhielt ich genau so wie bei dem oben besprochenen Versuch Kriställchen von glänzend grüner Farbe, während bei 2. und 3. sich das erhaltene Produkt in rotgelber blättriger Form abschied.

Alle erhaltenen Produkte lassen sich diazotieren, mit anderen Worten, es hat auch hier eine Methylierung *nicht* stattgefunden.

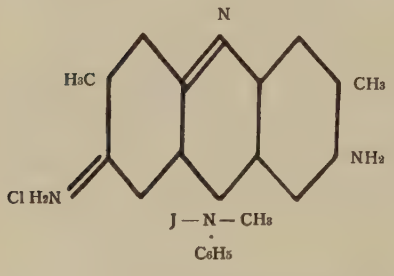
Um die Analogie der erhaltenen Additionsprodukte mit dem von Phenosafranin und Jodmethyl an einem Beispiel festzustellen, machte ich von dem Additionsprodukt des Tolusafranins und Jodmethyls eine Kohlenstoffbestimmung.

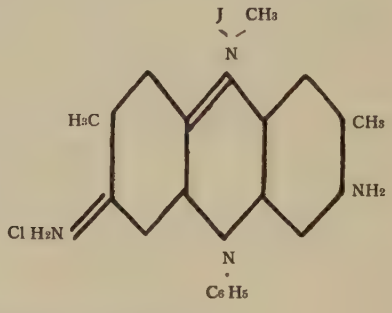
0,2321 g Substanz gaben 0,4287 g CO_2.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{22}N_4JCl$.
50,37 % C	51,22 % C

Dieser der Theorie nahekommende Wert des Kohlenstoffes des Additionsproduktes des Tolusafranins und Jodmethyls bestätigt uns, daß wir es mit einem ganz gleichen Additionsprodukt zu tun haben, wie beim Phenosafranin und Jodmethyl.

Dem entstandenen Körper kommt somit eine der beiden Strukturformeln zu:





Löslichkeit der Additionsprodukte

in

von	Wasser und Alkohol	Essigsäure	Benzol	Nitrobenzol
Phenosafranin und Jodmethyl	löslich mit roter Farbe	schwer löslich	nicht löslich	nicht löslich
Phenosafranin und Jodaethyl	do.	do.	do.	do.
Tolusafranin und Jodmethyl	do.	in warmer leicht löslich	do.	löslich
Tolusafranin und Jodaethyl	do.	do.	do.	do.

V. Versuch.

Kupplung von Diazosafraninchlorid mit Naphtylaminsulfosäuren.

Da bei der Besprechung der Darstellung jeder einzelnen Kupplung Wiederholungen unvermeidlich wären, so behandle ich im Zusammenhang die auf diesem Gebiet von mir gemachten Versuche.

A.

Bereitung der Diazolösung.

Ich ging jeweils von 3 g Tolusafranin aus, löste in 300 ccm Wasser, versetzte mit 60 ccm 10%iger Salzsäure und ließ in der Kälte eine wässrige Lösung von 1,3 g Natriumnitrit einwirken.

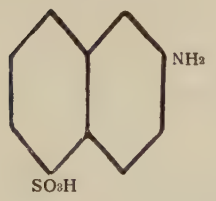
B.

Bereitung der alkalischen Lösungen der Naphtylaminsulfosäuren.

Solche Lösungen wurden dargestellt von folgenden Säuren:

I.

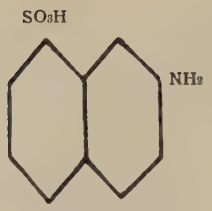
= = Naphtionsäure, welche in 25 ccm 10%igem Ammoniakwasser gelöst wurde (in Natronlauge ist die Säure ja unlöslich).

II. 

= 2-Naphthylamino-5-Sulfosäure wurde in 60 ccm 10%iger Natronlauge zur Lösung gebracht.

III.

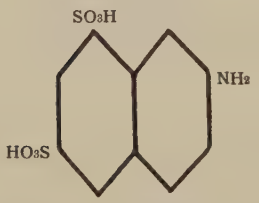
= Brönnerssäure. Behandlung wie bei II.

IV. 

= 2-Naphtylamino-8-Sulfosäure.
Behandlung wie bei II.

V.

= Amido-R-Säure.
Behandlung wie bei II.

VI. 

= Amido-G-Säure.
Behandlung wie bei I.

Alle diese Lösungen, wozu immer 2 g Substanz verwendet wurden, füllte ich mit Wasser auf 150 ccm auf und hielt sie im Filtrierstutzen auf tiefer Temperatur; sodann wurde unter beständigem Rühren die Diazolösung tropfenweise zugegossen. Nach Zugabe des Diazosafraninchlorids wurde noch eine Stunde lang bei tiefer Temperatur gerührt.

Den Farbstoff erhielt man in allen Fällen nach dem Abnutschen in Pastenform.

Alle auf diese Weise erhaltenen 6 Farbstoffe bildeten dunkelviolette Pasten, die in Wasser gut und zwar mit rotvioletter bis blauvioletter Farbe löslich sind. Aus der wässrigen Lösung werden die Farbstoffe sowohl durch Basen wie durch Säuren gefällt.

Sie färben Wolle und Seide wie die wässrige Lösung. Doch sind die Färbungen wenig lichtecht, wohl aber waschecht.

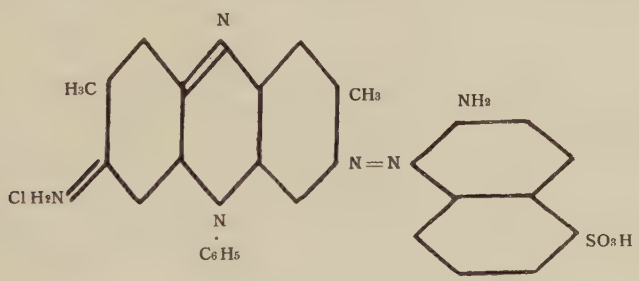
Ist der Farbstoff einmal getrocknet, so löst er sich in Wasser viel schwerer auf als die Paste. Im trocknen Zustande bilden die Farbstoffe dieser Klasse ein dunkelbraunes bis schwarzes Pulver.

Ganz ähnliche Produkte entstehen bei der Kupplung von Diazophenosafraninchlorid mit obigen Naphtylaminsulfosäuren.

Verbrennung des Produktes der Kupplung von Diazotolusafraninchlorid mit der 2-Naphtylamin-5-Sulfosäure.

Zu diesem Zweck wurde ein Teil der Paste in heißem Wasser gelöst (ungefähr 150 ccm Wasser auf 1 g Paste), die Lösung filtriert und dann der Farbstoff aus der Lösung mittels Salzsäure wieder gefällt, filtriert und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Der auf dem Filter bleibende Rückstand wurde bei 120—130° getrocknet.

Nach der nun folgenden Analyse kommt dem entstandenen Körper folgende Konstitution zu:



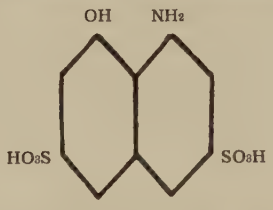
1. 0,2207 g Substanz gaben 0,4901 g CO_2 u. 0,0806 g H_2O.
2. 0,1442 g Substanz gaben bei 19° und 720 mm Barometerstand 17,8 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{25}O_3N_6SCl$:
60,54 % C	61,64% C
4,08 „ H	4,28 „ H
13,4 „ N	14,38 „ N

Versuch VI.

Kupplung von Diazotolusafraninchlorid mit einer Amidonaphtolsulfosäure.

Hier wurde die Kupplung mit der Amidonaphtoldisulfosäure H ausgeführt, welche nachstehende Struktur besitzt:



2 g der Säure wurden in 60 ccm 10%iger Natronlauge gelöst und mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. In diese auf 50 abgekühlte Lösung wurde dann unter beständigem Rühren eine Diazotolusafraninchloridlösung (3 g Farbstoff und 60 ccm 10%ige Salzsäure — in der üblichen Weise diazotiert) zugegossen. Nach zwei Stunden wurde der Farbstoff abfiltriert; man erhält eine Paste, die sich in Wasser mit blauer Farbe löst. Getrocknet hat der Farbstoff ein dem Indoinblau ähnliches Aussehen, löst sich jedoch schwerer als die Paste. Aus der Lösung wird der Farbstoff durch Salzsäure wie durch Alkalien gefällt.

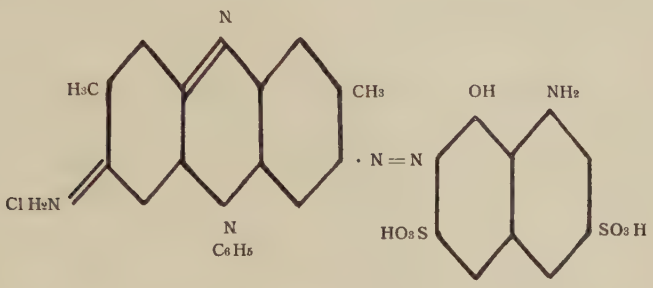
Wolle und Seide werden blau gefärbt. Die Färbung ist waschecht, aber nicht lichtecht.

Von dem erhaltenen Farbstoff, den ich durch Lösen in Wasser und Fällen mittels Salzsäure einer Reinigung unterworfen, wurde nach dem Trocknen eine Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung ausgeführt.

1. 0,2104 g Substanz gaben 0,4025 g CO_2 und 0,0737 g H_2O.
2. 0,1773 g Substanz gaben bei 16° und 722 mm Barometerstand 20,3 ccm Stickstoff.

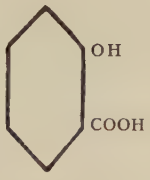
Gefunden:	Berechnet für $C_{30}H_{25}O_7N_6S_2Cl$
52,18% C	52,94% C
3,9 „ H	3,68 „ H
12,61 „ N	12,35 „ N

Da die gefundenen Werte mit den theoretischen übereinstimmen, haben wir nachstehendes Kupplungsprodukt erhalten.

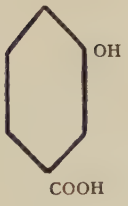


Versuch VII.

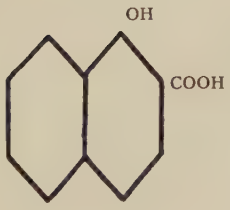
Kupplung von Diazotolusafraninchlorid mit Oxysäuren.

1. 

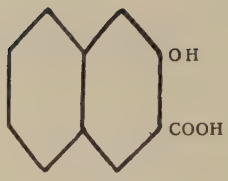
= Salicylsäure

2. 

= Metaoxybenzoësäure

3. 

= α-Oxy-Naphtoësäure

4. 

= β-Oxy-Naphtoësäure

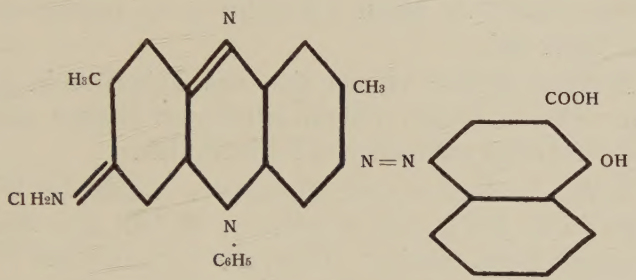
Von den beiden ersten Säuren wurden je 1,5 g, von den beiden letzten je 2 g in 60 ccm 10%iger Natronhauge gelöst und die erhaltenen Flüssigkeiten mit Wasser auf 150 ccm aufgefüllt. Bei der Kupplung mit Diazotolusafraninchlorid und den Oxysäuren wurde in der gleichen Weise verfahren wie bei den Naphtylaminsolfusäuren.

Nach dem Filtrieren erhielt man auch hier die Farbstoffe als Pasten. Von den vier erhaltenen Kupplungsprodukten zeichnen sich die mit der α und β-Oxynaphtoësäure erzielten dadurch von den andern aus, daß sie in Wasser schwerer löslich sind. Die Eigenschaften der erhaltenen Farbstoffe gehen aus nachstehender Tabelle hervor.

	Kupplungs-Produkt	Paste	Pulver	Alkohol Pyridin	Wasser
I.	Tolusafranin und Salicylsäure	braun-schwarz	braun	löslich rot-violett	löslich violett
II.	Tolusafranin und Meta-Oxybenzoës.	do.	do.	do.	do.
III.	Tolusafranin und α-Oxy-Naphtoës.	blau-schwarz	blau-schwarz	löslich blau	löslich blau
IV.	Tolusafranin und β-Oxy-Naphtoës.	do.	do.	do.	do.

Wie die Kupplungsprodukte von Diazotolusafraninchlorid und Naphtylaminsulfosäuren, so sind auch diese Farbstoffe aus ihrer wässrigen Lösung mittels Salzsäure sowie mittels Natronlauge fällbar. Der auf diese Weise gereinigte und getrocknete Körper Nr. III wurde einer Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung unterworfen.

Nach den folgend angegebenen Analysenresultaten ist das Kupplungsprodukt



entstanden.

1. 0,1445 g Substanz gaben 0,3573 g CO_2 und 0,0583 g H_2O.
2. 0,1902 g Substanz gaben bei 16° und 716 mm Barometerstand 22,9 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{31}H_{24}O_3N_5Cl$:
67,47% C	67,76% C
4,49 „ H	4,37 „ H
13,15 „ N	12,75 „ N

Die erhaltenen Farbstoffe färben auf Wolle ziemlich waschecht, aber nicht lichtecht. Bei den Kupplungsprodukten von Diazosafraninen mit den Oxybenzoësäuren erhalten wir rotviolette, bei denen mit den Oxynaphtoesäuren blaue Färbungen.

Zum Schluß

meiner Arbeit sei noch auf einige von mir gemachte Beobachtungen hingewiesen.

1. Bringt man Tolusafranin, das gut bei 120—130° getrocknet worden, in einen Chlorstrom, so nimmt es ein Atom Chlor auf.

2. Ganz ähnlich verhält sich das Tolusafranin gegen Brom. Die in beiden Fällen erhaltenen Körper sind in Wasser mit einer rotbläulichen Farbe löslich.

3. Wie im Lauf meiner Arbeit der Ersatz der Diazogruppe durch Jod gezeigt worden ist, so läßt sich dieselbe auch durch Brom ersetzen. Denn gibt man zu einer Diazosafraninsulfatlösung Bromkalium und Kupferpulver, so tritt nach einiger Zeit eine Stickstoffentwicklung auf. Dieser Vorgang ist nur in der Weise zu erklären, daß unter Freiwerden des Stickstoffes Brom an den Kern tritt, also der Vorgang nach der Sandmeyer-Gattermann'schen Methode vor sich geht.